

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-166116

(43)Date of publication of application : 22.06.1999

(51)Int.CI.

C08L 75/04  
B29C 45/00  
C08K 3/00  
C08K 3/34  
C08K 7/02  
C08K 7/20  
// C08G 18/42  
B29K 75:00

(21)Application number : 09-331928

(71)Applicant : POLYPLASTICS CO

(22)Date of filing : 02.12.1997

(72)Inventor : KATSUMATA TORU  
AOFUJI HIROMITSU

## (54) POLYBUTYLENE TEREPHTHALATE RESIN COMPOSITION AND MOLDED PRODUCT THEREOF

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a composition which can give a molded product having mechanical strengths and rigidity and improved thin-wall part toughness by mixing a composition comprising a polybutylene terephthalate resin with a rubber-modified styrene resin in a specified ratio with a caprolactone (co)polymer, an isocyanate compound, and an inorganic filler in a specified ratio.

**SOLUTION:** This composition is prepared by mixing 100 pts.wt. composition comprising 30–95 wt.% polybutylene terephthalate resin with 70–5 wt.% rubber-modified styrene resin desirably being a polymer prepared by grafting at least an aromatic vinyl monomer and a vinyl cyanide monomer onto a rubber component with 0.5–20 pts.wt. caprolactone polymer or caprolactone-based copolymer desirably having a number-average molecular weight of 2,000–100,000, 0.1–10 pts.wt. isocyanate compound desirably being a diisocyanate compound or a di- or tri-mer thereof, and 10–100 pts.wt. inorganic filler desirably being a glass fiber and/or a carbon fiber.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) 30 - 95 % of the weight of polybutyrene terephthalate resin, and (B) Resin constituent 100 which consisted of 70 - 5 % of the weight of rubber denaturation styrene resins It is (C) to the weight section. The caprolactone copolymer 0.5 which makes a caprolactone polymer or a caprolactone a principal component - 20 weight sections, and (D) The isocyanate system compound 0.1 - 10 weight sections, and (E) Inorganic bulking agents 10-100 Polybutyrene-terephthalate-resin constituent which comes to carry out addition combination of the weight section,

[Claim 2] (B) The polybutyrene-terephthalate-resin constituent according to claim 1 whose rubber denaturation styrene resin is the polymer in which the aromatic vinyl monomer and the vinylcyanide monomer carried out graft polymerization to the rubber component at least.

[Claim 3] (C) The polybutyrene-terephthalate-resin constituent according to claim 1 or 2 whose caprolactone copolymer which makes a caprolactone polymer or a caprolactone a principal component is the thing of number average molecular weight 2000-100000.

[Claim 4] (D) The polybutyrene-terephthalate-resin constituent of the claim 1-3 whose isocyanate system compounds are diisocyanate compounds, those dimers, or a trimer given in any 1 term.

[Claim 5] (E) The polybutyrene-terephthalate-resin constituent of the claim 1-4 whose inorganic bulking agents are one or more sorts of fibrous bulking agents chosen from a glass fiber and a carbon fiber given in any 1 term.

[Claim 6] (E) The polybutyrene-terephthalate-resin constituent of the claim 1-4 whose inorganic bulking agents are one or more sorts of un-fibrous bulking agents chosen from a glass bead, a milled fiber, talc, a mica, and a kaolin given in any 1 term.

[Claim 7] (E) The polybutyrene-terephthalate-resin constituent of a claim 1-4 given in any 1 term with which an inorganic bulking agent uses together a glass fiber, talc, and/or a mica.

[Claim 8] (E) The addition of an inorganic bulking agent is (A). A component and (B) A total of 100 of a component Polybutyrene-terephthalate-resin constituent of the claims 1-7 which are 10 - 40 weight sections to the weight section given [ which ] in 1 term.

[Claim 9] Furthermore, the polybutyrene-terephthalate-resin constituent of the claims 1-8 containing a flame retarder and an inorganic system fire retardancy assistant given [ which ] in 1 term.

[Claim 10] Mold goods which are fabricated and have the snap fitting section or the self tap section in the part by carrying out injection molding using the polybutyrene-terephthalate-resin constituent of a claim 1-9 given in any 1 term.

[Claim 11] Mold goods according to claim 10 whose mold goods are a chassis, frame parts, or an internal mechanism element of a household-electric-appliances device.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

TECHNICAL FIELD

---

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to a polybutyrene-terephthalate-resin constituent and its mold goods. Rubber denaturation styrene resin, a caprolactone polymer or a caprolactone copolymer, and an isocyanate system compound are added to polybutyrene terephthalate resin in more detail, and it is related with the resin constituent with which the toughness (spring nature) which carried out addition combination of the inorganic bulking agent further was improved, and its mold goods.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

#### [0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to a polybutyrene-terephthalate-resin constituent and its mold goods. Rubber denaturation styrene resin, a caprolactone polymer or a caprolactone copolymer, and an isocyanate system compound are added to polybutyrene terephthalate resin in more detail, and it is related with the resin constituent with which the toughness (spring nature) which carried out addition combination of the inorganic bulking agent further was improved, and its mold goods.

#### [0002]

[Description of the Prior Art] The polybutyrene terephthalate resin which is crystalline thermoplasticity polyester resin is excellent in a mechanical property, an electrical property, and other physical and chemical property, and although processability is good therefore, it is used for extensive uses, such as an automobile, and electrical and electric equipment, electronic parts, as engineering plastics. Although it is used for various mold goods even when this polybutyrene terephthalate resin is independent, depending on a field of the invention, it is the purpose which improves the property, especially a mechanical property, and blending various reinforcements, an additive, etc. has been performed. And in a high mechanical strength and the field as which rigidity is required, the fibrous reinforcement represented by a glass fiber, the carbon fiber, etc. is used. Moreover, in order to give high dimensional stability and high smoothness, adding amorphous polymers, such as a styrene-Butadiene Acrylonitrile (ABS plastics), to polybutyrene terephthalate resin is also performed. However, although intensity and rigid and heat-resistant improvement are found when a reinforcement is blended, the fall of toughness (spring nature) is large, the obtained material became weak, especially, spring nature, such as a snap fitting of a thin-walled part, was weak, problems, such as breaking with a repeat property, often occurred, and the improvement has been called for. In order to give dimensional stability furthermore, when amorphous polymers, such as ABS plastics, are added with a reinforcement to polybutyrene terephthalate resin, compared with the case where a reinforcement is blended with polybutyrene terephthalate resin, the obtained material has especially the weak spring nature of a thin-walled part, and has problems, like a repeat property becomes lower. Generally as a method of solving these problems, the method of adding various elastomers is mentioned to polybutyrene terephthalate resin, ABS plastics, etc. For example, the method of adding elastomers, such as a block polymer of a polyolefine system, a polyester system, or a polyether system, a graft polymer, and core-shell polymer, is learned. however, the toughness effect is raised by addition of these elastomers -- being alike -- addition of a considerable amount is required, consequently intensity, a rigid fall, and a fluid fall are large, and the outstanding mechanical property and outstanding moldability which polybutyrene terephthalate resin has are spoiled in many cases Moreover, although adding polyester / poly caprolactone copolymerization polymer to polybutyrene terephthalate resin, and also making the outstanding shock improvement effect discover is known, intensity and a rigid fall are seen like the above, and raw material cost is high and lacks in practicality. Then, intensity and rigidity were maintained as much as possible, and development of the inorganic bulking agent strengthening polybutyrene-terephthalate-resin constituent which raised toughness (spring nature) was desired.

[Means for Solving the Problem] this invention person etc. maintains intensity and rigidity as much as possible by carrying out combined use combination of the caprolactone copolymer and isocyanate system compound which make a principal component a rubber denaturation styrene resin, a caprolactone polymer, or a caprolactone, as a result of inquiring wholeheartedly in view of the above-mentioned technical problem, finds out that the constituent which has cheap and good toughness (spring property) is obtained, and came to complete this invention. That is, this invention is (A). 30 - 95 % of the weight of polybutyrene terephthalate resin, and (B) Resin constituent 100 which consisted of 70 - 5 % of the weight of rubber denaturation styrene resins As opposed to the weight section (C) The caprolactone copolymer 0.5 - 20 weight sections which make a caprolactone polymer or a caprolactone a principal component, (D) The isocyanate system compound 0.1 - 10 weight sections, and (E) Inorganic bulking agents 10-100 They are the polybutyrene-terephthalate-resin constituent which comes to carry out addition combination of the weight section, and its mold goods.

[0004]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, the constituent of the resin constituent of this invention is explained in detail one by one. First, (A) which is the base resin of the resin material of this invention Polybutyrene terephthalate resin is a polybutylene terephthalate obtained by carrying out the polycondensation of the alkylene glycol or its ester formation derivative of a terephthalic acid or its ester formation derivative, and a carbon number 4. Moreover, a polybutylene terephthalate may be a copolymer which contains 70 % of the weight or more in itself. As dibasic-acid components other than a terephthalic acid and its lower-alcohol ester An isophthalic acid, a naphthalene dicarboxylic acid, an adipic acid, a sebacic acid, Aliphatic series, such as trimellitic acid and a succinic acid; aromatic polybasic acid, or its ester plasticity derivative again as glycol components other than 1 and 4-butanediol The usual alkylene glycol, for example, ethylene glycol, a diethylene glycol, A propylene glycol, a trimethylene glycol, a hexamethylene glycol, Low-grade alkylene glycols [, such as 1 and 3-octanediol ], such as neopentyl glycol and cyclohexane dimethanol, Aromatic alcohols, such as a bisphenol A, 4, and 4'-dihydroxy biphenyl, Alkylene oxide adduct alcohol, such as a two mol adduct of ethyleneoxides of bisphenol A, and a three mol adduct of propylene oxide of bisphenol A, A polyhydroxy compound or its ester plasticity derivatives, such as a glycerol and a pentaerythritol, etc. are mentioned. Each polybutylene terephthalate generated according to a polycondensation by using the compound like the above as a monomer component in this invention is (A) of this invention. It is independent, or it can be used as a component and used by two or more kinds, mixing. Moreover, the branched polymer belonging to a copolymer can also be used. A PBT branched polymer here is polyester by which made the subject the so-called polybutylene terephthalate or the butylene terephthalate monomer, and the branching was carried out by adding a polyfunctional compound. As a polyfunctional compound which can be used here, there are a trimesic acid, trimellitic acid, pyromellitic acid and these alcoholic ester, a glycerol, trimethylethane, a trimethylol propane, a pentaerythritol, etc.

[0005] Next, (B) used by this invention A rubber denaturation styrene resin is the graft copolymer in which the aromatic vinyl monomer (especially an aromatic vinyl monomer and a vinylcyanide monomer) carried out graft polymerization to the rubber component at least, and is the rubber-like polymer of amorphous nature in many cases. As a rubber component, halogenation polyolefines, such as conjugated-diene system rubber, ethylene-propylene rubber (a polybutadiene, a polyisoprene, a Butadiene Styrene, a Butadiene Acrylonitrile, ethylene-propylene-5-ethylidene-2-norbornene copolymer, etc.) (EPDM rubber), an acrylic rubber, an ethylene vinylacetate copolymer, and a chlorinated polyethylene, etc. can be illustrated, and you may be a hydrogenation object. These rubber components are independent, or they can be used, combining them two or more sorts. As a desirable rubber component, conjugated-diene system rubber is used in many cases. In addition, in rubber components, such as conjugated-diene system rubber, a gel content is not restricted at all. Moreover, a rubber component is manufactured by methods, such as an emulsion polymerization, solution polymerization, a suspension polymerization, and a bulk polymerization. As an aromatic vinyl monomer, styrene, an alpha methyl styrene, a methyl styrene, t-butyl styrene, dimethyl styrene (vinyltoluene), chloro styrene, dichloro styrene, a bromostyrene, dibromo styrene, etc. are mentioned, for example. These aromatic vinyl monomers are independent, or can be used in two or

more sorts of combination. Styrene, an alpha methyl styrene, etc. are contained in a desirable aromatic vinyl monomer. As a vinylcyanide monomer, it can illustrate by acrylonitrile, the methacrylonitrile, etc., for example. These vinylcyanide monomers are also independent or can be used in two or more sorts of combination. It is acrylonitrile at a desirable vinylcyanide monomer. You may use together the aforementioned aromatic vinyl monomer and a vinylcyanide monomer with other copolymerization nature monomers. as a copolymerization monomer -- acrylic-ester (meta) [ -- for example A methyl acrylate, an ethyl acrylate (meta), a butyl acrylate (meta), (Meta) Acrylic-acid t-butyl, an acrylic-acid (meta) hexyl, an acrylic-acid (meta) octyl, (Meta) Acrylic-acid (meta) C1-18 alkyl ester, such as acrylic-acid 2-ethylhexyl, (Meta) (Meta)], such as hydroxyl content (meta) acrylate, such as acrylic-acid 2-hydroxyethyl and acrylic-acid (meta) 2-hydroxypropyl, and glycidyl (meta) acrylate, and carboxyl group content monomer [ -- for example Unsaturation monocarboxylic acids, such as an acrylic acid and a crotonic acid, a maleic anhydride, (Meta) Aliphatic unsaturation dicarboxylic acids, such as a maleic acid, a fumaric acid, and an itaconic acid, a maleic-acid monoester (maleic-acid monomethyl and maleic-acid monoethyl -- ]], such as unsaturation dicarboxylic-acid monoesters, such as maleic-acid monochrome C1-10 alkyl ester, such as maleic-acid monobutyl and maleic-acid monochrome 2-ethylhexyl, and a fumaric-acid monoester corresponding to these A maleimide system monomer [maleimide, N-methyl maleimide, N-phenyl maleimide], etc. is mentioned. These copolymerization nature monomers are independent, or they can be used, combining them two or more sorts. An acrylic ester (meta) (especially methyl methacrylate), a maleimide system monomer (especially N-phenyl maleimide), an acrylic acid (meta), a maleic anhydride, etc. are contained in a desirable copolymerization nature monomer.

[0006] the rate of the aforementioned aromatic vinyl monomer, a vinylcyanide monomer, and a copolymerization nature monomer is not restricted especially as long as an aromatic vinyl monomer (especially an aromatic vinyl monomer and a vinylcyanide monomer) is included at least, for example, it is aromatic -- a vinyl monomer / vinylcyanide monomer =10 / 90 - 90/10 (% of the weight) -- desirable -- 20 / 80 - 80/20 (% of the weight) -- it is 70/[ 30/70 - ] 30 (% of the weight) grade especially moreover, the rate of an aromatic vinyl system monomer and a copolymerization monomer -- for example, aromatic -- a vinyl system monomer / copolymerization nature monomer =10/100 / 0 (% of the weight) -- it is 70/[ 30/70 - ] 30 (% of the weight) grade especially [ 90-100 ] although especially a limit does not have the rate of the rubber component and monomer in a graft polymer -- a rubber component / monomer =10 / 90 - 75/25 (% of the weight) -- desirable -- 10 / 90 - 50/50 (% of the weight) -- it is 40/[ 10/90 - ] 60 (% of the weight) grade especially It is it being not only easy to spoil appearance but (A) that it will be easy to generate the flow mark etc. to mold goods if the shock resistance of a resin constituent falls at less than 10 % of the weight and the content of a rubber component exceeds 75 % of the weight. It becomes easy for compatibility with a component to fall. These rubber denaturation styrene resins (graft polymer) (B) It is independent, or two or more sorts can be mixed and used. As a desirable graft polymer, a styrene-acrylonitrile-butadiene copolymer (ABS plastics), a styrene-acrylonitrile-ethylene copolymer, a styrene system block copolymer, styrene (for example, styrene-styrene-butadiene-rubber (SBS) copolymer, styrene-isoprene-styrene (SIS) copolymer, styrene-ethylene-butylene-styrene copolymer, etc.)-acrylonitrile-ethylene-propylene-ethylidene norbornene copolymers (AES), these hydrogenation objects, etc. are mentioned, for example. A styrene-acrylonitrile-butadiene copolymer (ABS plastics), styrene-acrylonitrile-ethylene-propylene-ethylidene norbornene copolymers (AES), these hydrogenation objects, etc. are especially contained in a desirable graft polymer. polybutyrene terephthalate resin (A) Rubber denaturation styrene resin (B) a rate -- the latus range -- it can choose -- for example, (A) Component/(B) component =95/-- they are 90 / about 10 - 40/60 % of the weight preferably five to 30/70% of the weight It sets to this invention and is (A). It is a rubber denaturation styrene resin (B) to a component. Since it has the outstanding dimensional stability and outstanding smoothness, adding is effective.

[0007] Next, (C) used by this invention The caprolactone copolymer which makes a caprolactone polymer or a caprolactone a principal component is a polymer obtained by carrying out ring opening polymerization of the epsilon-caprolactone by the well-known method. Generally the compound which has the compound and carboxylic-acid machine which have an alcohol nature hydroxyl group as a polymerization initiator used for the ring opening polymerization of epsilon-caprolactone is

used. As a compound which has an alcohol nature hydroxyl group For example, n-hexyl alcohol, n-heptyl alcohol, n-octyl alcohol, Monohydric alcohol and ethylene glucohol, such as lauryl alcohol, A propylene glycol, ethyl ethylene glycol, the 2-methyl -1, 2-propanediol, Polyhydric alcohol, such as glycols, such as diethylene-glycol, tetramethylene-glycol, neopentyl glycol, 1, and 4-cyclohexane dimethanol, and a glycerol, 1 and 2, 3-butane triol, and a pentaerythritol, is mentioned. As a compound which has a carboxylic-acid machine, for example Moreover, a benzoic acid, p-methyl benzoic acid, Monovalent carboxylic acids, such as a lauric acid, and an isophthalic acid, a phthalic acid, A terephthalic acid, 2, 6-naphthalene dicarboxylic acid, a succinic acid, an adipic acid, Bivalent carboxylic acids, such as a sebacic acid, an azelaic acid, and a cyclohexane dicarboxylic acid And hydroxy acids, such as tetravalent carboxylic acids, such as trivalent carboxylic acids, such as tricarballylic acid, a trimesic acid, and trimellitic acid, and pyromellitic acid, and epsilon-hydroxy acid, and a hydroxy ethoxy benzoic acid, can be illustrated. Especially the thing for which glycols are used among these initiators is desirable.

[0008] Use of the poly caprolactone denaturation object acquired by blocking further a part of both ends of the poly caprolactone obtained by these initiators in this invention is also possible. although for example, ester combination, ether linkage, a urethane bond, amide combination, etc. are used for a blockade, it is preferably based on ester combination -- a blockade is desirable in part As for the amount of end blockades, in this invention, it is effective that all end groups block 70% or more preferably at least 50% or more. Since the thermal stability fall of polyester becomes easy to set this when the compound which has an end active hydrogen machine by high concentration is blended, it becomes desirable that a part is blocked. The method of blocking by ester combination is enforced by the method generally used. For example, in the case of an alcohol nature hydroxyl group, the acid chloride method is mentioned. For example, aliphatic series, aromatic chloride, etc., such as benzoyl chloride, succinic-acid chloride, adipic-acid chloride, and stearoyl chloride, are mentioned. Moreover, in the case of a carboxylic acid, although the esterifying method by aliphatic series, such as a methanol, ethanol, an octanol, a stearyl alcohol, a cyclohexanol, and benzyl alcohol, alicyclic, and aromatic content monoalcohol is mentioned, if it is the compound which has esterification capacity, it will not be limited to this. (C) used here Especially the molecular weight of a caprolactone polymer or a caprolactone copolymer is number average molecular weight 2000-100000 preferably, although not limited, and it is 4000-70000 still more preferably. It is a thing. moreover, (C) the addition of a caprolactone polymer or a caprolactone copolymer -- the (A) component and (B) A total of 100 of a component as opposed to the weight section -- 0.5 - 20 weight section -- it is 1 - 10 weight section preferably Thermal stability falls and the toughness improvement effect becomes few, when too little a decomposition inclination, when excessive. Furthermore, a mechanical strength and a rigid fall are large, and the reinforcement effect by inorganic bulking agent addition is not fully acquired, and is not desirable. Moreover, cost becomes high and is not practical.

[0009] Next, (D) used by this invention The isocyanate system compound of a component is (A). Polybutyrene terephthalate resin and (B) To the combined use system of a rubber denaturation styrene resin, it is (C). Since an effect is demonstrated to toughness improvement which is the purpose of this invention by adding with a caprolactone polymer, it is an indispensable component. (A) + (B) It is (D) to a component. It is not enough although there are some toughness effects even if it adds a component independently. Usually, (A) It is (B) to a component. By using a component together, toughness, especially the spring nature of a thin-walled part fall. On the other hand, (C) A component and (D) By adding a component, an effect is demonstrated to toughness improvement. This is (B). A component is (C). It is affinitive to some extent with a component, and is (A). A component and (C) A component is (D). By addition of a component, reactivity becomes high and compatibility occurs. Therefore, (A) A component and (B) It is improved remarkably and the compatibility of a component is considered to be effective for toughness improvement.

[0010] Desirable (D) used for this invention Isocyanate system compounds are an isocyanate, isothiocyanate compounds, or those denaturation objects, and are general formulas. They are the compounds expressed with  $O=C=N-R-N=C=O$  or  $S=C=N-R-N=C=S$  (R; divalent basis), and those denaturation objects. For example, a 4 and 4'-methylene bisphenyl isocyanate, 2, 4-tolylenediisocyanate, 2, 6-tolylenediisocyanate, xylenediisocyanate, 1, 6-hexamethylene di-isocyanate,

isophorone diisocyanate; Although all are effective, 1, 5-naphthalene diisocyanate or the JISO thiocyanate corresponding to these and these dimers or a trimer, the compound from which the isocyanate machine (-NCO) is further protected in a certain form If the safety on many properties, such as the degree of discoloration at the time of melting processing, or handling is taken into consideration A 4 and 4'-methylene bisphenyl isocyanate, isophorone diisocyanate, Especially denaturation objects (or derivative), such as these dimers and a trimer, are desirable in 1, 5-naphthalene diisocyanate, 1, 6-hexamethylene di-isocyanate, 2, 4-tolylene diisocyanate, 2, and 6-tolylene diisocyanate row. This (D) Improvement in toughness (spring property) is brought about holding intensity and rigidity comparatively by existing, in case an isocyanate system compound is melting kneading. It sees from a viscosity rise and this effect is (D). A component is (A) at the time of melting processing. Polybutyrene terephthalate resin and (C) It reacts with a caprolactone (\*\*) polymer and is (A). (C) While raising both compatibility (B) A rubber-like polymer is (C). The (A) component and (B) since it has a component and compatibility It is imagined as what raises the adhesion of the interface of a component. (D) used here the loadings of an isocyanate system compound -- (A) + (B) as opposed to a total of 100 weights sections -- 0.1 - 10 weight section -- it is -- desirable -- It is 0.3 - 5 weight section. (D) If there are too few components and the toughness (spring property) improvement effect will fully add superfluously, it will become the cause which causes trouble to the kneading operation by extreme thickening etc.

[0011] Next, (E) used for this invention Since it has mechanical strength, a high impact strength, and high thermal resistance, an inorganic bulking agent is an indispensable component. It is (E) here. As an inorganic bulking agent, you may use any of the mixture of a fibrous bulking agent and un-fibrous bulking agent or both. As a fibrous bulking agent, inorganic-fiber-like matter, such as a fibrous object of metals, such as stainless steel, aluminum, titanium, copper, and brass, is mentioned to a glass fiber, asbestos fiber, a carbon fiber, a silica fiber, silica-alumina fiber, a zirconia fiber, a boron nitride fiber, silicon-nitride fiber, a boron fiber, titanic-acid potash fiber, and a pan among these bulking agents. Especially a typical fibrous bulking agent is a glass fiber or a carbon fiber. On the other hand, as un-fibrous packing, granular inorganic bulking agents, such as the carbonate of the metal like carbon black, a silica, quartz powder, a glass bead, a glass powder, a calcium silicate, a kaolin, talc, clay, diatomaceous earth, the silicate like a wollastonite, an iron oxide, titanium oxide, a zinc oxide, the oxide of the metal like an alumina, a calcium carbonate, and a magnesium carbonate, a calcium sulfate, a sulfate of the metal like a barium sulfate, other silicon carbides, a silicon nitride, a boron nitride, and various metal powders, are mentioned Moreover, as a tabular bulking agent, a mica, the metallic foil of glass flakes various kinds, etc. are mentioned. As a fibrous bulking agent, as an un-fibrous bulking agent, 20-micrometer less or equal of the first [ an average of ] particle diameter being granular or a tabular bulking agent is desirable, and use of a glass bead, a milled fiber, talc, a mica, and a kaolin is [ among these ] desirable [ a glass fiber and a carbon fiber are desirable, and ] especially. Furthermore, they are one sort or one or more sorts of combined use of talc effective for the glass fiber and dimensional stability which have desirably high intensity and rigidity, and a mica. It is desirable to use a convergence agent or coupling agent in use of these bulking agents, if required. As this convergence agent or coupling agent, they are functionality compounds, such as an epoxy system compound, a silane system compound, and a titanate compound, for example. These compounds have performed surface treatment or convergence processing beforehand, or may add it simultaneously in the case of material manufacture. This inorganic bulking agent (E) The amount used is (A). + (B) Sum total It is per [ 10 ] 100 weight sections - the 100 weight sections, and is 10 - 40 weight section preferably. When excessive, about [ that sufficient toughness (spring property) is not acquired ], and extrusion nature and a moldability is worsened, and when too little, sufficient mechanical strength is not obtained. Moreover, the amount of the functionality coupling agent used used together is 0.05 - 2 % of the weight preferably 5 or less % of the weight to a bulking agent.

[0012] It describes above in this invention. (A) - (E) By fabricating the resin constituent which consists of a component, the obtained Plastic solid maintains comparatively high mechanical strength and rigidity, and has especially the toughness (spring property) of a thin-walled part. Furthermore, the constituent of this invention demonstrates an effect by adding a flame retarder and an inorganic system fire retardancy assistant also about the material which has fire retardancy, in

order to give flammability. If a flame retarder is a compound generally used as a flame retarder of thermoplastic polyester resin, it can use all. An organic halogenated compound, for example, a halogenation phenyl, a halogenation diphenyl ether, a halogenated-aromatics screw imide compound, a halogenated-aromatics epoxy compound, the low-molecular-weight organic halogenated compound of bisphenol A, a halogenation polycarbonate, halogenation polystyrene, etc. are contained in a desirable flame retarder. Although the halogens in an organic halogenated compound may be any of a fluorine, chlorine, a bromine, and an iodine, generally it is a bromine. Such a flame retarder is independent, or it can be used, combining it two or more sorts.

[0013] Moreover, it uses together simultaneously with a flame retarder, and all can be used if it is the well-known compound generally used as an inorganic system fire retardancy assistant of thermoplastic polyester resin as an inorganic system fire retardancy assistant which raises a fire-resistant effect. An antimony trioxide, 4 antimony oxides, antimony pentoxide, halogenation antimony, antimonic-acid soda, an aluminum hydroxide, a magnesium hydroxide, a tin dioxide, a zirconium oxide, a molybdenum oxide, etc. are mentioned to a desirable inorganic system fire retardancy assistant. These inorganic system fire retardancy assistants are independent, or they can be used, combining them two or more sorts.

[0014] the loadings of a flame-retarder component -- for example, (A) A component and (B) The total quantity 100 of a component the weight section -- receiving -- 0.5 - 25 weight section -- it is 3 - 20 weight section grade preferably moreover, the content of an inorganic system fire retardancy assistant component -- for example, (A) A component and (B) The total quantity 100 of a component the weight section -- receiving -- 0.1 - 20 weight section -- it is 1 - 10 weight section grade preferably If both are added superfluously, it will lead to the fall of the toughness and shock nature which is the \*\*\*\*\* purpose, and about [ not being desirable ] and appearance will be easy to be spoiled. Moreover, when too little, it is difficult to improve fire retardancy.

[0015] In addition, by some use of mold goods, "V-0" of the fire-resistant partition of UL 94 may be demanded. In this case, it is suitable if a fluororesin (for example, polytetrafluoroethylene), asbestos, etc. are used together with a flame retarder.

[0016] In order to give a desired property to the constituent of this invention according to the purpose furthermore, the addition combined use of the well-known matter generally added by thermoplastics etc. can be carried out. For example, coloring agents, such as stabilizers, such as an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, and a light stabilizer, an antistatic agent, lubricant, a release agent, a color, and a pigment, a plasticizer, etc. can blend all. Addition of the antioxidant for raising especially thermal resistance and a release agent is effective. In it, it is the meaning which raises thermal stability more, and the antioxidant represented by hindered fail is effective. If an example is shown, screw (2, t-6-G 4 methylphenyl) pentaerythritol diphosphite, screw (2, 4-G t-butylphenyl) pentaerythritol diphosphite, tetrakis (2, 4-G t-butylphenyl) -4, 4'-biphenylene phosphite, etc. will be mentioned.

[0017] Manufacture of the resin constituent of this invention is easily prepared by the facility and method which are generally used as the conventional resin constituent method of preparation. For example, (1) Specified quantity package mixture of the component which constitutes the constituent of this invention is carried out, melting kneading is carried out with the extruder of one shaft or two shafts, and the pellet of the purpose composition is obtained. (2) It is the extruder of one shaft which has two or more raw-material input port, or two shafts, and after supplying a resin, a stabilizer, a pigment component, etc. and carrying out melting kneading from the first input port, it is supplying an inorganic filler, carrying out melting kneading from the raw material input port of No. 2, and obtaining the pellet of the purpose composition etc.

[0018] Moreover, what is necessary is just to manufacture mold goods in this invention according to a well-known method using the above-mentioned resin constituent conventionally with the usual injection molding machine.

[0019] [Example] Hereafter, although an example explains this invention concretely, this invention is not limited to these.

An example 1 - 13 polybutyrene terephthalate resin (A) (B) Component 100 (ABS plastics or AES resin) They are the various poly caprolactone resins (C) to the weight section. And various

isocyanate compounds (D) They are various inorganic bulking agents (E) further. It blended by the composition which shows a flame retarder and a fire-resistant assistant in Table 1 by the case, melting kneading was carried out using the biaxial extruder, and the pellet-like constituent was prepared. Next, from this pellet, the test piece was fabricated in the process condition later mentioned using an injection molding machine, and various mechanical characteristics were measured and evaluated. The result is shown in Table 1.

It is (A), in order to compare with an example, as shown in one to example of comparison 8 table 2. + (B) For a component various inorganic fillers (E) the case where it adds -- further -- the various poly caprolactone resins (C) Various isocyanate compounds (D) Any 1 component (A) + (B) + (E) When it adds in a combined use system, (C) + (D) About the case where a polybutylene terephthalate / poly tetramethylene glycol copolymerization polymer is used instead of a component, the constituent was prepared and evaluated like the example 1.

[0020] In addition, the method used for evaluation of the mechanical characteristic value indicated for the example and the example of comparison is as follows.

(1) Fabricate the bending mold goods of thickness 1.6mm in the process condition shown in the light-gage bending property following, and it is ASTM D638. It was based and flexural strength, the bending elastic modulus, and the bending distortion rate were measured.

Making machine: 75t of steel per day Process condition : A nozzle C1 C2 C3 Cylinder temperature (degree C) 260 250 240 220 Injection speed 1.0 m/min Dwelling force 700 kg/cm<sup>2</sup> Die temperature The mold goods for snap fitting evaluation as shown in 65-degree-C(2) spring characterization drawing 1 (model view) were used, and the snap fitting nature according to each amount of distortion was evaluated. Each amount of distortion is the distance Y1 of the snap fitting section 1 shown in drawing 1 , and the wall 2 which bends it. It changed and determined. Measurement of snap fitting nature applied the fixed stress F to the snap fitting section 1, carried out operation bent till the place which touches a wall 2 five continuation, and judged it by whether the snap fitting section breaks. The above-mentioned examination was carried out by n = 5, and the following criteria estimated the number which broke.

n = it is 0 as 5 (individual). ; It does not break altogether.

4/5 ; Four pieces do not break among n = 5 pieces.

3/5 ; Three pieces do not break among n = 5 pieces.

2/5 ; Two pieces do not break among n = 5 pieces.

1/5 ; One piece does not break among n = 5 pieces.

0/5 ; n = 5 pieces break altogether.

(3) Izod impactive strength (with a notch)

It measures based on ASTM D-256. Moreover, used (C) (D) The component is as follows.

C-1 :caprolactone polymer, number average molecular weight 10000, and an initiator : ethylene glycol C-2 : A caprolactone polymer, number average molecular weight 4000, and an initiator:

Ethylene glycol C-3 : A caprolactone polymer, number average molecular weight 4000 Initiator:

Adipic acid D-1 : Isophorone diisocyanate (trimer)

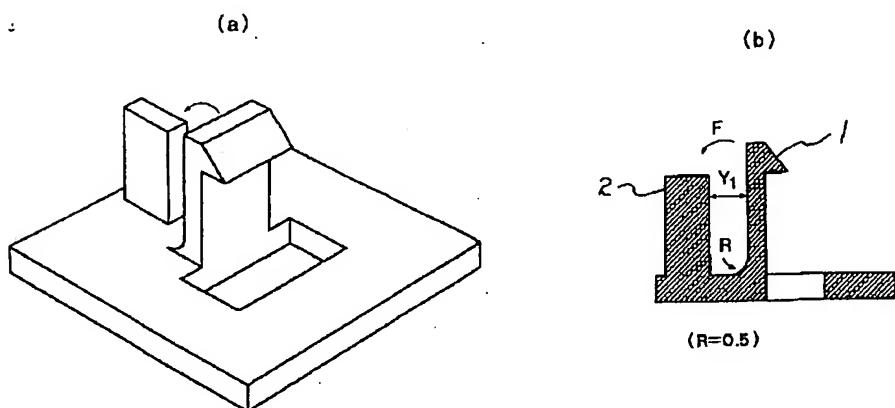
D-2 : 4 and 4'-methylene screw (phenyl isocyanate)

[0021]

[Table 1]

	実 施 例												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
ポリブレンテラフタ-ト樹脂(重量%)	70	70	50	70	70	70	70	70	50	70	70	70	70
A B S樹脂(重量%)	30	30	50	30		30	30	30	50		30	30	30
A E S樹脂(重量%)				30						30			
カプロラクトン(重量部)	C-1 3	C-1 5	C-1 5	C-1 5	C-1 5	C-2 5	C-3 5	C-2 5	C-1 3	C-1 5	C-1 5	C-1 5	C-1 5
イソシアネート化合物(重量部)	D-1 1	D-1 1	D-1 1	D-1 1	D-1 1	D-1 1	D-2 3	D-1 1	D-1 1	D-1 1	D-1 1	D-1 1	D-1 1
ガラス綾維(E-1)(重量部)	15	15	15	30	15	15	15	15	15	15	15	30	
マイカ(E-2)(重量部)									8 5	8 5	8 5	8 5	15
臭素化エボキシ樹脂(重量部)													
三酸化アンチモン(重量部)													
薄肉(1.6mm)曲げ試験													
曲げ強度(MPa)	125	118	124	175	131	123	111	123	138	138	144	188	120
曲げ弾性率(MPa)	4600	4480	4500	7250	4860	4640	4300	4580	4910	4790	5040	7640	4490
曲げ歪み率(%)	4.3	4.7	4.1	3.3	4.2	4.3	4.5	4.2	3.7	3.6	3.6	2.8	4.9
スナップフィット評価型													
$\gamma = 3.0\%$ 歪み率	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
$\gamma = 4.5\%$ 歪み率	○	○	○	4/5	○	○	○	○	○	○	○	○	1/5
$\gamma = 6.0\%$ 歪み率	○	○	4/5	0/5	○	○	○	○	3/5	2/5	2/5	0/5	○
$\gamma = 7.5\%$ 歪み率	1/5	4/5	0/5	0/5	1/5	2/5	3/5	1/5	0/5	0/5	0/5	0/5	2/5
W/N Izod衝撃強度(J/m)	60	65	56	63	58	61	62	61	57	55	56	60	35

[0022]  
[Table 2]



[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-166116

(43)公開日 平成11年(1999)6月22日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 08 L 75/04  
B 29 C 45/00  
C 08 K 3/00  
3/34  
7/02

識別記号

F I  
C 08 L 75/04  
B 29 C 45/00  
C 08 K 3/00  
3/34  
7/02

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-331928

(71)出願人 390006323

(22)出願日 平成9年(1997)12月2日

ボリプラスチックス株式会社  
大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号

(72)発明者 勝亦 徹

静岡県富士市宮島973番地 ボリプラスチ  
ックス株式会社内

(72)発明者 青藤 宏光

静岡県富士市宮島973番地 ボリプラスチ  
ックス株式会社内

(74)代理人 弁理士 古谷 韶 (外3名)

(54)【発明の名称】 ボリブチレンテレフタレート樹脂組成物およびその成形品

(57)【要約】

【課題】 強度・剛性を有し、かつ薄肉部の韌性(ばね特性)を有する無機充填材添加系ポリブチレンテレフタレート樹脂材料を提供する。

【解決手段】 (A) ポリブチレンテレフタレート樹脂に對し、(B) ゴム変性スチレン系樹脂、(C) カブロラクトン重合体またはカブロラクトンを主成分とするカブロラクトン共重合体、(D) イソシアネート系化合物および(E) 無機充填剤を添加配合する。

**【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 (A) ポリブチレンテレフタレート樹脂30～95重量%と  
(B) ゴム変性スチレン系樹脂70～5 重量%にて構成された樹脂組成物100 重量部に対して、  
(C) カプロラクトン重合体またはカプロラクトンを主成分とするカプロラクトン共重合体0.5 ～20重量部、  
(D) イソシアネート系化合物0.1 ～10重量部及び  
(E) 無機充填剤10～100 重量部を添加配合してなるポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。

【請求項 2】 (B) ゴム変性スチレン系樹脂が、ゴム成分に少なくとも芳香族ビニル単量体およびシアン化ビニル単量体がグラフト重合した重合体である請求項 1 記載のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。

【請求項 3】 (C) カプロラクトン重合体またはカプロラクトンを主成分とするカプロラクトン共重合体が、数平均分子量2000～100000のものである請求項 1 又は 2 記載のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。

【請求項 4】 (D) イソシアネート系化合物が、ジイソシアネート化合物またはそれらの二量体または三量体である請求項 1～3 の何れか 1 項記載のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。

【請求項 5】 (E) 無機充填剤が、ガラス繊維、カーボン繊維より選ばれる 1 種以上の繊維状充填剤である請求項 1～4 の何れか 1 項記載のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。

【請求項 6】 (E) 無機充填剤が、ガラスピーズ、ミルドファイバー、タルク、マイカ、カオリンより選ばれる 1 種以上の非繊維状充填剤である請求項 1～4 の何れか 1 項記載のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。

【請求項 7】 (E) 無機充填剤が、ガラス繊維とタルク及び／又はマイカを併用したものである請求項 1～4 の何れか 1 項記載のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。

【請求項 8】 (E) 無機充填剤の添加量が、(A) 成分と(B) 成分の合計100 重量部に対し10～40重量部である請求項 1～7 の何れかの 1 項記載のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。

【請求項 9】 更に難燃剤および無機系難燃助剤を含む請求項 1～8 の何れかの 1 項記載のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。

【請求項 10】 請求項 1～9 の何れか 1 項記載のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物を用いて、射出成形することにより成形され、その一部にスナップフィット部又はセルフタップ部を有する成形品。

【請求項 11】 成形品が、シャーシ、フレーム部品又は家電機器の内部機構部品である請求項 10 記載の成形品。

**【発明の詳細な説明】**

**【0001】**

**【発明の属する技術分野】** 本発明はポリブチレンテレフタレート樹脂組成物およびその成形品に関する。さらに詳しくはポリブチレンテレフタレート樹脂にゴム変性スチレン樹脂、カプロラクトン重合体またはカプロラクトン共重合体およびイソシアネート系化合物を添加し、さらに無機充填剤を添加配合した韌性（ばね性）が改良された樹脂組成物およびその成形品に関する。

**【0002】**

**【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】** 結晶性熱可塑性ポリエスチル樹脂であるポリブチレンテレフタレート樹脂は機械的性質、電気的性質、その他物理的・化学的特性に優れ、かつ加工性が良好であるがゆえにエンジニアリングプラスチックとして自動車、電気・電子部品等の広汎な用途に使用されている。かかるポリブチレンテレフタレート樹脂は、単独でも種々の成形品に用いられているが、利用分野によってはその性質、特に機械的性質を改善する目的で、様々な強化材、添加剤等を配合することが行われてきた。そして、高い機械的強度、剛性が要求される分野においては、ガラス繊維、カーボン繊維などに代表される繊維状強化材が用いられる。また高い寸法安定性および平面性を付与するため、スチレンーブタジエンーアクリロニトリル共重合体（ABS樹脂）などの非晶性ポリマーをポリブチレンテレフタレート樹脂に添加することも行われている。しかしながら、強化材を配合した場合、強度・剛性および耐熱性の向上がみられるものの、韌性（ばね性）の低下が大きく、得られた材料は脆くなり、特に薄肉部のスナップフィット等のばね性が弱く、繰り返し特性にて折れる等の問題がしばしば発生し、改善が求められてきた。さらに寸法安定性を付与するためにポリブチレンテレフタレート樹脂にABS樹脂などの非晶性ポリマーを強化材とともに添加すると、得られた材料はポリブチレンテレフタレート樹脂に強化材を配合した場合に比べて、特に薄肉部のばね性が弱く、繰り返し特性がより低くなる等の問題がある。これらの問題を解決する方法として、ポリブチレンテレフタレート樹脂およびABS樹脂などに各種エラストマーを添加する方法が一般的に挙げられる。例えばポリオレフィン系、ポリエスチル系またはポリエーテル系のブロックポリマー、グラフトポリマーおよびコアッセルポリマーなどのエラストマーを添加する方法が知られている。しかしながら、これらエラストマーの添加にて韌性効果を上げるには、相当量の添加が必要であり、その結果、強度・剛性の低下および流動性の低下が大きく、ポリブチレンテレフタレート樹脂のもつ優れた機械的特性および成形性を損なうことが多い。また、ポリエスチル／ポリカプロラクトン共重合ポリマーをポリブチレンテレフタレート樹脂に添加して、優れた衝撃改良効果を発現させることも知られているが、上記と同様に強度・剛性の低下がみられ、かつ原料コストが高く、実用性に欠ける。そこで強度・剛性を極力維持し、韌性

(ばね性) を向上させた無機充填剤強化ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物の開発が望まれていた。

#### 【0003】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記課題に鑑み、鋭意検討した結果、ゴム変性スチレン系樹脂とカプロラクトン重合体またはカプロラクトンを主成分とするカプロラクトン共重合体とイソシアネート系化合物を併用配合することにより、極力強度・剛性を維持し、安価で良好な柔軟性(ばね特性)を有する組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、(A) ポリブチレンテレフタレート樹脂30~95重量%と(B) ゴム変性スチレン系樹脂70~5重量%にて構成された樹脂組成物100重量部に対して、(C) カプロラクトン重合体またはカプロラクトンを主成分とするカプロラクトン共重合体0.5~20重量部、(D) イソシアネート系化合物0.1~10重量部及び(E) 無機充填剤10~100重量部を添加配合してなるポリブチレンテレフタレート樹脂組成物およびその成形品である。

#### 【0004】

【発明の実施の形態】以下、順次本発明の樹脂組成物の構成成分について詳しく説明する。まず、本発明の樹脂材料の基体樹脂である(A) ポリブチレンテレフタレート樹脂とは、テレフタル酸またはそのエステル形成誘導体と炭素数4のアルキレングリコールまたはそのエステル形成誘導体を重縮合して得られるポリブチレンテレフタレートである。またポリブチレンテレフタレートは、それ自身70重量%以上を含有する共重合体であってもよい。テレフタル酸およびその低級アルコールエステル以外の二塩基酸成分として、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、トリメリット酸、コハク酸等の脂肪族、芳香族多塩基酸またはそのエステル形成性誘導体等が、また、1,4-オクタンジオール以外のグリコール成分として、通常のアルキレングリコール、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール等、1,3-オクタンジオール等の低級アルキレングリコール、ビスフェノールA、4,4'-ジヒドロキシビフェニル等の芳香族アルコール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド2モル付加体、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド3モル付加体等のアルキレンオキサイド付加体アルコール、グリセリン、ペンタエリスリトール等のポリヒドロキシ化合物またはそのエステル形成性誘導体等が挙げられる。本発明では、上記の如き化合物をモノマー成分として重縮合により生成するポリブチレンテレフタレートは何れも本発明の(A) 成分として使用することができ、単独で、または2種類以上混合して使用される。また、コポリマーに属する分岐ポリマーも用いることができる。ここでいうPBT分岐ポリマーとは、いわゆるポリブチレンテレフ

タレートまたはブチレンテレフタレート単量体を主体とし、多官能性化合物を添加することにより分岐形成されたポリエステルである。ここで使用できる多官能性化合物としては、トリメシン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸およびこれらのアルコールエステル、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどがある。

【0005】次に本発明で使用される(B) ゴム変性スチレン系樹脂は、ゴム成分に少なくとも芳香族ビニル単量体(特に芳香族ビニル単量体およびシアノ化ビニル単量体)がグラフト重合したグラフト共重合体であり、非結晶性のゴム状重合体である場合が多い。ゴム成分としては、共役ジエン系ゴム(ポリブタジエン、ポリイソブレン、ブタジエンースチレン共重合体、ブタジエンーアクリロニトリル共重合体、エチレンーブロピレン-5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体など)、エチレンーブロピレンゴム(E PDMゴム)、アクリルゴム、エチレン-酢酸ビニル共重合体、塩素化ポリエチレンなどのハログン化ポリオレフィンなどが例示でき、水素添加物であってもよい。これらのゴム成分は単独でまたは2種以上組み合わせて使用できる。好ましいゴム成分としては、共役ジエン系ゴムを用いる場合が多い。なお、共役ジエン系ゴムなどのゴム成分において、ゲル含有量は何ら制限されない。また、ゴム成分は、乳化重合、溶液重合、懸濁重合、塊状重合などの方法で製造される。芳香族ビニル単量体としては、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、メチルスチレン、t-ブチルスチレン、ジメチルスチレン(ビニルトルエン)、クロロスチレン、ジクロロスチレン、プロモスチレン、ジプロモスチレンなどが挙げられる。これらの芳香族ビニル単量体は単独でまたは2種以上の組み合わせで使用できる。好ましい芳香族ビニル単量体には、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどが含まれる。シアノ化ビニル単量体としては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどで例示できる。これらのシアノ化ビニル単量体も単独でまたは2種以上の組み合わせで使用できる。好ましいシアノ化ビニル単量体には、アクリロニトリルである。前記芳香族ビニル単量体およびシアノ化ビニル単量体は他の共重合性単量体と併用してもよい。共重合単量体としては、例えば(メタ)アクリル酸エステル[例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルなどの(メタ)アクリル酸C<sub>1-18</sub>アルキルエステル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピルなどのヒドロキシル基含有(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレートなど]、カルボキシル基含有単量体[例えば、(メタ)アクリル酸、クロトン酸などの不飽和モノカルボン

酸、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの脂肪族不飽和ジカルボン酸、マレイン酸モノエステル（マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸モノ2-エチルヘキシルなどのマレイン酸モノC<sub>1-10</sub>アルキルエステル）やこれらに対応するフマル酸モノエステルなどの不飽和ジカルボン酸モノエステルなど]、マレイミド系单量体〔例えば、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-フェニルマレイミドなど〕が挙げられる。これらの共重合性单量体は単独でまたは2種以上組み合わせて使用できる。好ましい共重合性单量体には、（メタ）アクリル酸エステル（特にメチルメタクリレート）、マレイミド系单量体（特にN-フェニルマレイミド）、（メタ）アクリル酸、無水マレイン酸などが含まれる。

【0006】前記芳香族ビニル单量体、シアノ化ビニル单量体および共重合性单量体の割合は、少なくとも芳香族ビニル单量体（特に芳香族ビニル单量体およびシアノ化ビニル单量体）を含む限り特に制限されず、例えば、芳香族ビニル单量体／シアノ化ビニル单量体=10／90～90／10（重量%）、好ましくは20／80～80／20（重量%）、特に30／70～70／30（重量%）程度である。また芳香族ビニル系单量体と共重合单量体との割合は、例えば、芳香族ビニル系单量体／共重合性单量体=10／90～100／0（重量%）、特に30／70～70／30（重量%）程度である。グラフト重合体におけるゴム成分と单量体との割合は特に制限はないが、ゴム成分／单量体=10／90～75／25（重量%）、好ましくは10／90～50／50（重量%）、特に10／90～40／60（重量%）程度である。ゴム成分の含有量が10重量%未満では樹脂組成物の耐衝撃性が低下し、75重量%を超えると成形品にフローマークなどが生成しやすく外観を損ないやすいだけでなく、（A）成分との親和性も低下しやすくなる。これらのゴム変性スチレン系樹脂（グラフト重合体）（B）は単独でまたは2種以上を混合して使用できる。好ましいグラフト重合体としては、例えば、スチレンーアクリロニトリルーブタジエン共重合体（ABS樹脂）、スチレンーアクリロニトリルーエチレン共重合体、スチレン系ブロックコポリマー（例えば、スチレンーブタジエンースチレン（SBS）共重合体、スチレンーアイソブレンースチレン（SIS）共重合体、スチレンーエチレンーブチレンースチレン共重合体など）、スチレンーアクリロニトリルーエチレンープロピレンーエチリデンノルボルネン共重合体（AES）、およびこれらの水添物などが挙げられる。特に好ましいグラフト重合体には、スチレンーアクリロニトリルーブタジエン共重合体（ABS樹脂）、スチレンーアクリロニトリルーエチレンープロピレンーエチリデンノルボルネン共重合体（AES）、およびこれらの水添物などが含まれる。ポリブチレンテレフタレート樹脂（A）とゴム変性スチレン系樹脂（B）との割合は、広い範囲で選択でき、例えば、（A）成分／（B）成分=95／5

～30／70重量%、好ましくは90／10～40／60重量%程度である。本発明において、（A）成分にゴム変性スチレン系樹脂（B）を添加することは、優れた寸法安定性および平面性を有するために効果的である。

【0007】次に本発明で使用される（C）カプロラクトン重合体またはカプロラクトンを主成分とするカプロラクトン共重合体は、公知の方法により、ε-カプロラクトンを開環重合して得られる重合体である。ε-カプロラクトンの開環重合に用いる重合開始剤としては、アルコール性水酸基を有する化合物およびカルボン酸基を有する化合物が一般的に用いられる。アルコール性水酸基を有する化合物としては、例えばn-ヘキシルアルコール、n-ヘプチルアルコール、n-オクチルアルコール、ラウリルアルコール等の一価アルコール類、およびエチレングルコール、プロピレングリコール、エチルエチレングリコール、2-メチル-1,2-プロパンジオール、ジエチレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール等のグリコール類、およびグリセリン、1,2,3-ブタントリオール、ペンタエリスリトール等の多価アルコール類などが挙げられる。またカルボン酸基を有する化合物としては、例えば、安息香酸、p-メチル安息香酸、ラウリン酸等の一価カルボン酸類、およびイソフタル酸、フタル酸、テレフタル酸、2,6-ナフタリンジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライ酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の二価カルボン酸類、およびトリカルパリル酸、トリメシン酸、トリメリット酸等の三価カルボン酸類、およびピロメリット酸等の四価カルボン酸類、およびε-オキシカルボン酸、ヒドロキシエトキシ安息香酸等のオキシカルボン酸類などを例示することができる。これらの開始剤の内、グリコール類を用いることが特に好ましい。

【0008】本発明では、さらに、これらの開始剤によって得られたポリカプロラクトンの両末端を一部封鎖することによって得られるポリカプロラクトン変性体の使用も可能である。封鎖には、例えば、エステル結合、エーテル結合、ウレタン結合、アミド結合等が用いられるが、好ましくはエステル結合による一部封鎖が好ましい。本発明において末端封鎖量は全末端基の少なくとも50%以上、好ましくは70%以上封鎖することが効果的である。これは、末端活性水素基を高濃度で有する化合物が配合された場合、ポリエステルの熱安定性低下がおきやすくなるため、一部封鎖されることが好ましくなる。エステル結合により封鎖する方法は一般的に用いられる方法で実施される。例えばアルコール性水酸基の場合は、酸クロライド法が挙げられる。例えば、ベンゾイルクロライド、コハク酸クロライド、アジピン酸クロライド、ステアロイルクロライド等の脂肪族・芳香族クロライド等が挙げられる。またカルボン酸の場合はメタノール、エタノール、オクタノール、ステアリルアルコー

ル、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等の脂肪族、脂環式、芳香族含有モノアルコールによるエステル化法が挙げられるが、エステル化能力を有する化合物であれば、これに限定されるものではない。ここで使用される(C) カプロラクトン重合体またはカプロラクトン共重合体の分子量は特に限定されるものではないが、好ましくは数平均分子量2000～100000であり、更に好ましくは4000～70000 のものである。また(C) カプロラクトン重合体またはカプロラクトン共重合体の添加量は(A) 成分と(B) 成分の合計100 重量部に対し、0.5～20重量部、好ましくは1～10重量部である。過小の場合は、韌性改良効果が少なく、また過大の場合は、熱安定性が低下し、分解傾向になる。更に機械的強度、剛性の低下が大きく、無機充填剤添加による補強効果が充分に得られず好ましくない。又、コストが高くなり実用的ではない。

【0009】次に本発明で用いられる(D) 成分のイソシアネート系化合物は、(A) ポリブチレンテレフタレート樹脂と(B) ゴム変性スチレン系樹脂の併用系に、(C) カプロラクトン重合体と共に添加することにより、本発明の目的である韌性改良に効果を發揮することから、必須成分である。(A) + (B) 成分に(D) 成分を単独に添加しても多少の韌性効果はあるものの、十分ではない。通常、(A) 成分に(B) 成分を併用することにより、韌性、特に薄肉部のばね性が低下する。これに対し、(C) 成分および(D) 成分を添加することにより、韌性改良に効果を発揮する。これは(B) 成分が(C) 成分とある程度親和性があり、(A) 成分と(C) 成分が(D) 成分の添加により、反応性が高くなり、親和性が発生する。よって(A) 成分と(B) 成分の親和性が著しく改善され、韌性改良に効果的であると考えられる。

【0010】本発明に使用される好ましい(D) イソシアネート系化合物は、イソシアネートまたはイソチオシアネート化合物またはそれらの変性体であり、一般式  $O=C=N-R-N=C=O$  または  $S=C=N-R-N=C=S$  ( $R$  ; 2価の基) で表される化合物およびそれらの変性体である。例えば、4,4'−メチレンビスフェニルイソシアネート、2,4−トリレンジイソシアネート、2,6−トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、1,6−ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1,5−ナフタレンジイソシアネート、またはこれらに対応するジイソチオシアネートおよびこれらの二量体又は三量体、さらにはイソシアネート基 ( $-NCO$ ) が何らかの形で保護されている化合物等いずれも有効であるが、溶融処理時の変色度等の諸性質、あるいは取り扱い上の安全性を考慮すると、4,4'−メチレンビスフェニルイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1,5−ナフタレンジイソシアネート、1,6−ヘキサメチレンジイソシアネート、2,4−トリレンジイソシアネート、2,6−トリレンジイソシアネートならびにこれらの二量体、三量体等

の変性体（または誘導体）が特に好ましい。かかる(D) イソシアネート系化合物が溶融混練の際に存在することにより、強度・剛性を比較的保持しつつ、韌性（ばね特性）の向上をもたらす。かかる効果は、粘度上昇から見て、(D) 成分が溶融処理時に(A) ポリブチレンテレフタレート樹脂と、(C) カプロラクトン（共）重合体と反応し、(A)、(C) 両者の親和性を高めるとともに、(B) ゴム状重合体が(C) 成分と親和性を持つことから、(A) 成分と(B) 成分の界面の密着性を向上させるものと推察される。ここで用いられる(D) イソシアネート系化合物の配合量は、(A) + (B) の合計100重量部に対し、0.1～10重量部であり、好ましくは0.3～5重量部である。(D) 成分が少なすぎると、韌性（ばね特性）改良効果が十分ではなく、また過剰に添加すると、極端な増粘等による混練操作等に支障をきたす原因となる。

【0011】次に本発明に使用される(E) 無機充填剤は高い機械強度・衝撃強度および耐熱性を有するために必須な成分である。ここで(E) 無機充填剤としては、繊維状充填剤、非繊維状充填剤または両者の混合物の何れを使用してもよい。かかる充填剤のうち繊維状充填剤としては、ガラス繊維、アスベスト繊維、カーボン繊維、シリカ繊維、シリカ・アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化硼素繊維、窒化珪素繊維、硼素繊維、チタン酸カリ繊維、さらにステンレス、アルミニウム、チタン、銅、真鍮等の金属の繊維状物などの無機質繊維状物質が挙げられる。特に代表的な繊維状充填剤はガラス繊維又はカーボン繊維である。一方、非繊維状充填物としてはカーボンブラック、シリカ、石英粉末、ガラスピース、ガラス粉、珪酸カルシウム、カオリין、タルク、クレー、珪藻土、ウォラストナイトの如き珪酸塩、酸化鉄、酸化チタン、酸化亜鉛、アルミナの如き金属の酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムの如き金属の炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムの如き金属の硫酸塩、その他炭化珪素、窒化珪素、窒化硼素、各種金属粉末等の粒状無機充填剤が挙げられる。また、板状充填剤としてはマイカ、ガラスフレーク各種の金属箔等が挙げられる。これらの内、繊維状充填剤として、ガラス繊維、カーボン繊維が好ましく、非繊維状充填剤としては、平均一次粒子径が $20\mu m$ 以下の粒状または板状充填剤が好ましく、特に、ガラスピース、ミルドファイバー、タルク、マイカおよびカオリיןの使用が好ましい。またさらに好ましくは高い強度・剛性を有するガラス繊維および寸法安定性に効果的であるタルクおよびマイカの1種または1種以上の併用である。これらの充填剤の使用に当たっては必要ならば収束剤又は表面処理剤を使用することが望ましい。かかる収束剤又は表面処理剤としては、例えは、エポキシ系化合物、シラン系化合物、チタネート系化合物等の官能性化合物である。これらの化合物はあらかじめ表面処理又は収束処理を施しているか、又は材料調製の際同時に添加しても良い。かかる無機充填剤(E) の使用

量は(A) + (B) の合計 100重量部あたり 10~100重量部であり、好ましくは 10~40重量部である。過大の場合は十分な韌性(ばね特性)が得られないばかりか、押出性・成形性を悪化させ、また過小の場合は十分な機械的強度が得られない。また、併用される官能性表面処理剤の使用量は、充填剤に対し 5重量%以下、好ましくは 0.05~2重量%である。

【0012】本発明においては、上記(A)~(E) 成分よりなる樹脂組成物を成形することにより、得られた成形体は比較的高い機械的強度・剛性を維持し、特に薄肉部の韌性(ばね特性)を有する。さらに本発明の組成物は、燃焼性を付与するために難燃剤および無機系難燃助剤を添加することにより、難燃性を有する材料に関しても効果を発揮する。難燃剤は一般に熱可塑性ポリエスチル樹脂の難燃剤として用いられる化合物であれば何れも使用できる。好ましい難燃剤には有機ハロゲン化合物、例えばハロゲン化フェニル、ハロゲン化ジフェニルエーテル、ハロゲン化芳香族ビスイミド化合物、ハロゲン化芳香族エポキシ化合物、ビスフェノールAの低分子量有機ハロゲン化合物、ハロゲン化ポリカーボネート、ハロゲン化ポリスチレンなどが含まれる。有機ハロゲン化合物におけるハロゲンはフッ素、塩素、臭素、よう素の何れであってもよいが、一般に臭素である。このような難燃剤は単独でまたは2種以上組み合わせて使用できる。

【0013】また、難燃剤と同時に併用し、難燃効果を向上させる無機系難燃助剤としては、一般に熱可塑性ポリエスチル樹脂の無機系難燃助剤として用いられる公知の化合物であれば何れも使用できる。好ましい無機系難燃助剤には例えば三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、五酸化アンチモン、ハロゲン化アンチモン、アンチモン酸ソーダ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、二酸化錫、酸化ジルコニア、酸化モリブデンなどが挙げられる。これらの無機系難燃助剤は単独でまたは2種以上組み合わせて使用できる。

【0014】難燃剤成分の配合量は、例えば(A) 成分および(B) 成分の合計量 100 重量部に対して、0.5~25重量部、好ましくは 3~20重量部程度である。また無機系難燃助剤成分の含有量は、例えば(A) 成分および(B) 成分の合計量 100 重量部に対して、0.1~20重量部、好ましくは 1~10重量部程度である。両者とも過剰に添加すると概改善目的である韌性・衝撃性の低下につながり好ましくないばかりか、外観を損なわれやすい。また過小の場合は難燃性を改善することが困難である。

【0015】なお、成形品の用途によっては、UL規格 94の難燃区分の「V-0」を要望される場合がある。その場合、フッ素樹脂(例えばポリテトラフルオロエチレン)やアスベストなどを難燃剤と併用すると好適である。

【0016】さらに本発明の組成物には、その目的に応じ所望の特性を付与するために、一般に熱可塑性樹脂等

に添加される公知の物質を添加併用することができる。例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等の安定剤、帯電防止剤、滑剤、離型剤、染料や顔料等の着色剤、可塑剤等いずれも配合することが可能である。特に耐熱性を向上させるための酸化防止剤、および離型剤の添加は効果的である。その中で、より熱安定性を高める意味で、ヒンダードフェール類に代表される酸化防止剤が効果的である。具体例を示すと、ビス(2,6-ジ-*t*-4メチルフェニル)ベンタエリスリトールジフェヌファイト、ビス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ベンタエリスリトールジフェヌファイト、テトラキス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンホスファイトなどが挙げられる。

【0017】本発明の樹脂組成物の調製は、従来の樹脂組成物調製法として一般に用いられる設備と方法により容易に調製される。例えば、(1) 本発明の組成物を構成する成分を所定量一括混合して、一軸または二軸の押出し機で溶融混練し、目的組成のペレットを得る。(2) 原材料投入口を 2 個以上有する一軸または二軸の押出し機で、第一番目の投入口から樹脂、安定剤、顔料成分などを投入し溶融混練した後、第二番目の原料投入口より無機フィラーを投入し、溶融混練して目的組成のペレットを得る、などである。

【0018】また本発明においては、上記樹脂組成物を用いて、通常の射出成形機により従来公知の方法に準じて、成形品を製造すればよい。

#### 【0019】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

##### 実施例 1~13

ポリブチレンテレフタート樹脂(A) と(B) 成分(AES樹脂またはAES樹脂) 100 重量部に対して、各種ポリカプロラクトン樹脂(C)、および各種イソシアネート化合物(D)、さらに各種無機充填剤(E)、場合により難燃剤、難燃助剤を表1に示す組成で配合し、2軸押出し機を用いて溶融混練し、ペレット状の組成物を調製した。次にこのペレットから、射出成形機を用いて後述する成形条件にて試験片を成形し、各種機械特性を測定・評価した。その結果を表1に示す。

##### 比較例 1~8

表2に示すように、実施例と比較するため、(A) + (B) 成分に、各種無機充填剤(E) を添加した場合、更に各種ポリカプロラクトン樹脂(C)、各種イソシアネート化合物(D) のいずれか1成分を(A) + (B) + (E) 併用系に添加した場合、(C) + (D) 成分の代わりにポリブチレンテレフタート/ポリカプロラクトン共重合ポリマーまたはポリブチレンテレフタート/ポリテトラメチレンゴリコール共重合ポリマーを使用した場合について、実施例1と同様に組成物を調製し、評価した。

##### 【0020】尚、実施例、比較例に記載した機械特性値

の評価に用いた方法は以下の通りである。

(1) 薄肉曲げ特性

下記に示す成形条件にて、厚み1.6mmの曲げ成形品を成

成形機：日鋼75t

成形条件：

	ノズル	C 1	C 2	C 3
シリンダー温度 (°C)	260	250	240	220
射出速度	1.0 m/min			
保圧力	700kg/cm <sup>2</sup>			
金型温度	65°C			

(2) ばね特性評価

図1(モデル図)に示すようなスナップフィット評価用成形品を使用し、各歪み量に応じたスナップフィット性を評価した。各歪み量は、図1に示すスナップフィット部1とそれを折り曲げる壁2との距離Y<sub>1</sub>を変更し、決定した。スナップフィット性の測定は、一定の応力Fをスナップフィット部1にかけ、壁2と接するところまで折り曲げる操作を連続5回実施し、スナップフィット部が折れるかどうかで判断した。上記試験をn=5で実施し、折れた数を以下の基準で評価した。

n=5(個)として、

○；全て折れず。

4/5；n=5個中4個折れず。

3/5；n=5個中3個折れず。

2/5；n=5個中2個折れず。

形し、ASTM D638に準拠して曲げ強度、曲げ弾性率、曲げ歪み率を測定した。

1/5；n=5個中1個折れず。

0/5；n=5個全て折れる。

(3) アイソット衝撃強度(ノッチ付)

ASTM D-256に準拠して測定。また、使用した(C)、(D)成分は以下の通りである。

C-1：カブロラクトン重合体、数平均分子量10000、開始剤：エチレングリコール

C-2：カブロラクトン重合体、数平均分子量40000、開始剤：エチレングリコール

C-3：カブロラクトン重合体、数平均分子量4000、開始剤：アジピン酸

D-1：イソホロンジイソシアネート(3量体)

D-2：4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)

【0021】

【表1】

	実施例												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
ポリブレンテレカレート樹脂(重量%)	70	70	50	70	70	70	70	70	50	70	70	70	70
A B S樹脂(重量%)	30	30	50	30		30	30	30	50		30	30	30
A E S樹脂(重量%)				30							30		
カブロラクトン(重量部)	C-1 3	C-1 5	C-1 5	C-1 5	C-1 5	C-2 5	C-3 5	C-2 5	C-1 3	C-1 5	C-1 5	C-1 5	C-1 5
イソシアネート化合物(重量部)	D-1 1	D-1 1	D-1 1	D-1 1	D-1 1	D-1 1	D-2 3	D-1 1	D-1 1	D-1 1	D-1 1	D-1 1	D-1 1
ガラス継維(E-1)(重量部)	15	15	15	30	15	15	15	15	15	15	15	30	
マイカ(E-2)(重量部)												15	
臭素化エボキシ樹脂(重量部)									8	8	8	8	
三酸化アンチモン(重量部)									5	5	5	5	
薄肉(1.6mm)曲げ試験													
曲げ強度(MPa)	125	118	124	175	131	123	111	123	138	138	144	188	120
曲げ弾性率(MPa)	4600	4480	4500	7250	4880	4640	4300	4580	4910	4790	5040	7640	4490
曲げ歪み率(%)	4.3	4.7	4.1	3.3	4.2	4.3	4.5	4.2	3.7	3.6	3.6	2.8	4.9
スナップフィット評価型													
γ=3.0%歪み率	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
γ=4.5%歪み率	○	○	○	4/5	○	○	○	○	○	○	○	1/5	○
γ=6.0%歪み率	○	○	4/5	0/5	○	○	○	○	3/5	2/5	2/5	0/5	○
γ=7.5%歪み率	1/5	4/5	0/5	0/5	1/5	2/5	3/5	1/5	0/5	0/5	0/5	0/5	2/5
W/N Izod衝撃強度(J/m)	60	65	56	63	58	61	62	61	57	55	56	60	35

【0022】

【表2】

	比 較 例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
ポリブチレンテレフタート樹脂(重量%)	70	70	70	70	70	70	70	70
A B S樹脂(重量%)	30	30	30	30	30	30	30	30
A E S樹脂(重量%)								
カプロラクトン(重量部)				C-1 5		C-1 5		
イソシアネート化合物(重量部)					D-1 1			
ガラス繊維(E-1)(重量部)	15	30	15	15	15		15	15
マイカ(E-2)(重量部)						15		
奥素化工ボキシ樹脂(重量部)			8				8	8
三酸化アンチモン(重量部)			5				5	6
PBT/PCL共重合剤-(重量部)							10	
PBT/PTNG共重合剤-(重量部)								10
薄肉(1.6mm)曲げ試験								
曲げ強度(MPa)	134	190	145	124	142	128	104	105
曲げ弾性率(MPa)	4930	7540	5180	4780	5200	4790	3800	3700
曲げ歪み率(%)	3.2	2.3	2.5	3.5	3.3	3.7	3.5	3.1
スナップフィット評価型								
$\gamma = 3.0\%$ 歪み率	○	2/5	4/5	○	○	○	○	○
$\gamma = 4.5\%$ 歪み率	3/5	0/5	0/5	○	2/5	○	○	3/5
$\gamma = 6.0\%$ 歪み率	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	1/5	0/5	0/5
$\gamma = 7.5\%$ 歪み率	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
W/N Izod衝撃強度(J/M)	46	53	41	44	46	31	48	46

### 【0023】

【発明の効果】以上述べたように本発明のポリブチレンテレフタート樹脂組成物は、ポリブチレンテレフタート樹脂に、特定のゴム変性スチレン系樹脂、特定のカプロラクトン(共)重合体および特定のイソシアネート系化合物を添加し、さらに一定量の無機充填剤を添加することにより、極力機械的強度・剛性を維持しつつ、特に薄肉部の韌性(ばね特性)を改良することが可能となった。この樹脂材料によって得られる成形品は、その一部にスナップフィット部又はセルフタップ部を有する成形品、特に機械的強度、剛性を必要とし、かつスナップ

フィットが必要なODD/OAの内部機構部品およびシヤーシ類、家電機器の内部機構部品、外部カバー等に好適に用いられる。

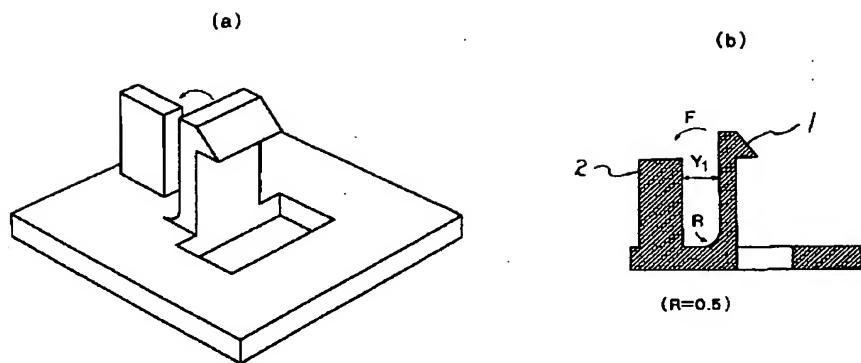
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例に使用したスナップフィット評価成形品の概念図であり、(a)は斜視図、(b)は側面図である。

#### 【符号の説明】

- 1 スナップフィット部
- 2 壁

【図 1】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

C 0 8 K 7/20

// C 0 8 G 18/42

B 2 9 K 75:00

F I

C 0 8 K 7/20

C 0 8 G 18/42

Z